

PCT

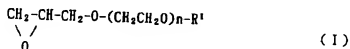
世界的な所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類6 C08G 65/22, 65/08, 77/18, 59/20, C08F 299/02, C08L 71/02, C08K 3/24, 5/42, H01M 6/18, 10/40, H01G 9/025</p>	A1	<p>(11) 国際公開番号 WO97/42251</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01522 (22) 国際出願日 1997年5月6日(06.05.97)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 青山 薫, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)</p>
<p>(30) 優先権データ 特願平8/113496 1996年5月8日(08.05.96) JP 特願平8/173435 1996年7月3日(03.07.96) JP 特願平8/183186 1996年7月12日(12.07.96) JP 特願平8/246199 1996年9月18日(18.09.96) JP</p>		<p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO特許 (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), ユーロパ特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p>
<p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイソー株式会社(DAISO CO., LTD.)(JP/JP) 〒550 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号 Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 三浦克人(MIURA, Katsuhito)(JP/JP) 〒669-13 兵庫県三田市けやき台5丁目2番1号 Hyogo, (JP) 庄治 茂(SHOJI, Shigeru)(JP/JP) 〒660 兵庫県尼崎市大物町1丁目4番28号 Hyogo, (JP) 坂下尚徳(SAKASHITA, Takahiro)(JP/JP) 〒532 大阪府大阪市淀川区東三国3丁目9番22-811 Osaka, (JP) 的場康夫(MATOBA, Yasuo)(JP/JP) 〒662 兵庫県西宮市柏堂町9番8-104 Hyogo, (JP)</p>		<p>添付公開書類 国際調査報告書 補正書</p>
<p>(54) Title: CROSS-LINKED SOLID POLYELECTROLYTE AND USE THEREOF</p>		
<p>(54) 発明の名称 架橋高分子固体電解質及びその用途</p>		
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}^1 \\ \\ \text{O} \end{array} \quad (\text{I})$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array} \quad (\text{II})$ </div> </div>		
<p>(57) Abstract A cross-linked polyelectrolyte copolymer comprising: (A) 1 to 98 % by mole of repeating units derived from a monomer represented by general formula (I); (B) 95 to 1 % by mole of repeating units derived from a monomer represented by formula (II); and (C) 0.005 to 15 % by mole of repeating units derived from a monomer having one epoxy group and, in addition, at least one reactive functional group. It can provide a solid polyelectrolyte excellent in ion conductivity, processability, moldability, mechanical strength, flexibility, and further heat resistance.</p>		

(57) 要約

(A) 式 (I) :



で示される単量体から誘導される繰り返し単位 1~98 モル%、

(B) 式 (II) :



で示される単量体から誘導される繰り返し単位 95~1 モル%、

(C) 1つのエポキシ基および更に少なくとも1つの反応性官能基を有する単量体から誘導される繰り返し単位 0.005~15 モル%を有してなるポリエーテル共重合体の架橋体は、イオン伝導性に優れ、加工性、成形性、機械的強度や柔軟性、さらには耐熱性にも優れた高分子固体電解質を与える。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載された PCT 加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MC	モナコ	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GR	ギリシャ	MD	モルドヴァ共和国	SR	スリランカ
BB	バルバドス	GU	グアム	MG	マダガスカル	TD	チャド
BE	ベルギー	HN	ホンジュラス	MK	マケドニア共和国	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	ID	インドネシア	ML	マリ	TH	タイ
BG	ブルガリア	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
BI	ブルンジ	IL	イスラエル	MR	モリタニア	TR	トルコ
BR	ブラジル	IN	インド	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴ	JP	日本	NG	ナイジェリア	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	KE	ケニア	NL	オランダ	VN	ベトナム
CI	コート・ジボワール	KG	キルギス	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ共和国	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ			SD	スーダン		
DK	デンマーク			SE	スウェーデン		
EE	エストニア						

明 細 書

架橋高分子固体電解質及びその用途

発明の分野

本発明は架橋が可能なポリエーテル共重合体、該重合体の架橋体および架橋された高分子固体電解質に関する。特に、本発明は、電池、キャパシター、センサー等の電気化学デバイス用材料として好適な高分子固体電解質に関する。

関連技術

従来、電池、キャパシター、センサーなどの電気化学デバイスを構成する電解質は、イオン伝導性の点から溶液またはペースト状のものが用いられているが、液漏れによる機器の損傷の恐れがあること、また電解液を含浸させるセパレーターを必要とするので、デバイスの超小型化、薄型化に限界があることなどの問題点が指摘されている。これに対し無機結晶性物質、無機ガラス、有機高分子系物質などの固体電解質が提案されている。有機高分子系物質は一般に加工性、成形性に優れ、得られる固体電解質が柔軟性、曲げ加工性を有し、応用されるデバイスの設計の自由度が高くなることなどの点からその進展が期待されている。しかしながら、イオン伝導性の面では他の材質より劣っているのが現状である。

たとえばエビクロルヒドリン系ゴムと低分子量のポリエチレングリコール誘導体の混合物に特定のアルカリ金属塩を含有させて高分子固体電解質に応用する試みが本出願人を含む特開平2-235957号公報に提案されているが、実用的に十分な伝導度の値は得られていない。

また、特開平3-47833号及び同4-68064号記載の、平均分

分子量1,000～20,000の高分子化合物を架橋した高分子固体電解質は、実用温度範囲で比較的良好なイオン伝導性を示すが、機械的特性、イオン伝導性ともにより優れたものが求められている。

本出願人の特願平7-109616号記載のオリゴオキシエチレン側鎖を有するポリエーテル共重合体では、室温（例えば30℃）で優れたイオン伝導性を示すが、架橋構造を有していないため、使用温度が高い（例えば60℃）と塑性変形によって不都合を生じ、例えば薄型電池などに用いる場合に正極と負極の短絡が懸念される。

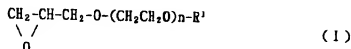
発明の要旨

本発明の1つの目的は、イオン伝導性に優れ、かつ高温下でも塑性変形又は流動性のない固体電解質を提供することにある。

本発明の別の目的は、上記固体電解質を与える重合体を提供することにある。

本発明は、

(A) 式 (I) :



[式中、R'は炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基及びテトラヒドロピラニル基より選ばれる基である。]

で示される単量体から誘導される繰り返し単位1～98モル%、

(B) 式 (II) :



(I I)

で示される単量体から誘導される繰り返し単位 95～1 モル%、
(C) 1 つのエポキシ基および少なくとも 1 つの反応性官能基を有する単量体から誘導される繰り返し単位 0.005～15 モル%を有してなるポリエーテル共重合体であって、

数平均分子量が 5 万～200 万であり、示差走査熱量計 (DSC) で測定したガラス転移温度が -60℃以下、融解熱量が 70 J/g 以下であるポリエーテル共重合体を提供する。

本発明は、前記共重合体を架橋した架橋体をも提供する。

さらに、本発明は、前記架橋体および電解質塩化合物を含んでなる高分子固体電解質を提供する。

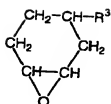
さらに加えて本発明は、該高分子固体電解質を用いた電池を提供する。

発明の詳細な説明

繰り返し単位 (C) は、式 (I I I-1) または (I I I-2) の単量体から誘導されるものであってよい。



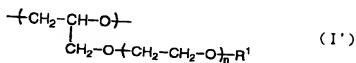
(I I I-1)



(III-2)

[式中、 R^2 および R^3 は反応性官能基含有基である。]

本発明の重合体は、(A)式(I)の単量体から誘導された繰り返し単位：



[式中、 R^1 は炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基及びテトラヒドロビラニル基より選ばれた基である。]

(B)式(II)の単量体から誘導された繰り返し単位：



(C) 1つのエポキシ基および少なくとも1つの反応性官能基を有する単量体から誘導された繰り返し単位を有する。

式(III-1)または(III-2)の単量体から誘導された繰り返し単位(C)は、式(III'-1)または(III'-2)：



[式中、R²およびR³は反応性官能基含有基である。]

で示される。

構成単位(C)における反応性官能基が、(a)反応性ケイ素基、(b)エポキシ基、(c)エチレン性不飽和基または(d)ハロゲン原子であることが好ましい。

本発明の架橋が可能な側鎖を有するポリエーテル共重合体の重合法は、本出願人の特開昭63-154736号公報および特開昭62-169823号公報に記載の方法と同様に行われる。

重合反応は次のようして行える。開環重合用触媒として有機アルミニウムを主体とする触媒系、有機亜鉛を主体とする触媒系、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系などを用いて、各モノマーを溶媒の存在下又は不存在下、反応温度10〜80℃、攪拌下で反応させることによってポリエーテル共重合体が得られる。なかでも、重合度、あるいは作られる共重合体の性質などの点から、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系が特に好ましい。重合反応において反応性官能基は反応せず、反応性官能基を有する共重合

体が得られる。

本発明のポリエーテル共重合体においては、繰返し単位(A)、繰返し単位(B)および繰返し単位(C)のモル比が、(A) 1~98モル%、好ましくは3~98モル%、例えば5~90モル%、(B) 95~1モル%、好ましくは95~1モル%、例えば90~5モル%、及び(C) 0.005~10モル%、好ましくは0.01~5モル%、例えば0.05~5モル%である。繰返し単位(B)が95モル%を越えるとガラス転移温度の上昇とオキシエチレン鎖の結晶化を招き、結果的に固体電解質のイオン伝導性を著しく悪化させることとなる。一般にポリエチレンオキシドの結晶性を低下させることによりイオン伝導性が向上することは知られているが、本発明のポリエーテル共重合体の場合はイオン伝導性の向上効果は格段に大きいことがわかった。一方、繰返し単位(C)のモル比が0.005モル%より少ないと共重合体を十分に架橋することができず、高温域(例えば60℃)で固体状の電解質を得ることが困難となる。繰返し単位(C)のモル比が15モル%より多いとフィルム成形ができなくなる。

ポリエーテル共重合体のガラス転移温度及び融解熱量は示差走査熱量計(DSC)により測定したものである。本発明においてはポリエーテル共重合体のガラス転移温度は-60℃以下、好ましくは-63℃以下、例えば-65℃以下である。ポリエーテル共重合体の融解熱量は70 J/g以下、例えば60 J/g以下、特に50 J/g以下である。ガラス転移温度及び融解熱量が上記値を超えるものはイオン伝導性の低下を招く。

本発明のポリエーテル共重合体はブロック共重合体、ランダム共重合体何れの共重合タイプでも良い。ランダム共重合体の方がよりポリエチレンオキシドの結晶性を低下させる効果が大きいのので好ましい。本発明のポリエーテル共重合体は、オリゴオキシエチレン側鎖及び架橋が可能な反応性

官能基を含む側鎖を有するポリエーテル共重合体である。本発明のポリエーテル共重合体は、通常、3種のモノマーから形成される3元共重合体であるが、4種以上のモノマーから形成される共重合体であってもよい。

繰り返し単位(C)を形成する反応性ケイ素基を有する単量体は、式(III-a-1)：



[式中、R²は反応性ケイ素含有基である。]

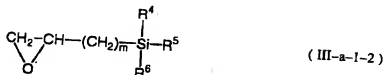
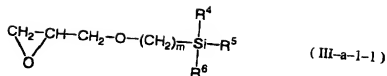
または式(III-a-2)：



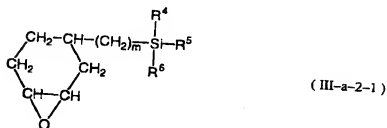
[式中、R³は反応性ケイ素含有基である。]

で示されることが好ましい。

(III-a-1)で表される反応性ケイ素基含有モノマーは、好ましくは(III-a-1-1)および(III-a-1-2)で示される化合物である。



(111-a-2)式で表される反応性ケイ素基含有モノマーは、好ましくは(111-a-2-1)で示される化合物である。



式(III-a-1-1)、(III-a-1-2)および(III-a-2-1)式において R^4 、 R^5 、 R^6 は各々同一であっても、異なってもよいが、少なくとも一個がアルコキシ基であり、残りがアルキル基である。 m は1~6を表す。

(I I I - a - 1 - 1) 式で表されるモノマーの例には、1-グリシドキシメチルトリメトキシシラン、1-グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、4-グリシドキシブチル

メチルジメトキシシラン、4-グリシドキシブチルメチルトリメトキシシラン、6-グリシドキシヘキシルメチルジメトキシシラン、6-グリシドキシヘキシルメチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

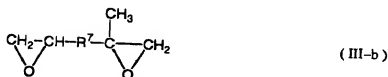
(I I I-a-1-2) 式で表されるモノマーの例には、3-(1, 2-エポキシ) プロピルトリメトキシシラン、3-(1, 2-エポキシ) プロピルメチルジメトキシシラン、3-(1, 2-エポキシ) プロピルジメチルメトキシシラン、4-(1, 2-エポキシ) ブチルトリメトキシシラン、4-(1, 2-エポキシ) ブチルメチルジメトキシシラン、5-(1, 2-エポキシ) ペンチルトリメトキシシラン、5-(1, 2-エポキシ) ペンチルメチルジメトキシシラン、6-(1, 2-エポキシ) ヘキシルトリメトキシシラン、6-(1, 2-エポキシ) ヘキシルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

(I I I-a-2-1) 式で表されるモノマーの例には、1-(3,4-エポキシシクロヘキシル) メチルトリメトキシシラン、1-(3,4-エポキシシクロヘキシル) メチルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル) プロピルメチルジメトキシシラン、4-(3,4-エポキシシクロヘキシル) ブチルトリメトキシシラン、4-(3,4-エポキシシクロヘキシル) ブチルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

これらの中で、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、4-(1, 2-エポキシ) ブチルトリメトキシシラン、5-(1, 2-エポキシ) ペンチルトリメトキシシラン、及び2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランが

特に好ましい。

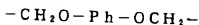
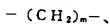
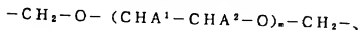
繰り返し単位 (C) を形成する 2 つのエポキシ基を有する単量体は、式 (III-b) :



[式中、R' は、2 価の有機基である。]

で示されることが好ましい。

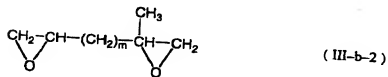
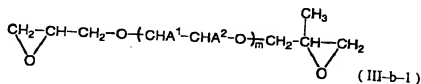
式 (III-b) における R' が、

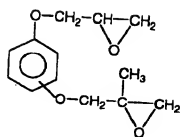


[式中、A¹ および A² は水素またはメチル基であり、Ph はフェニレン基であり、m は 0 ~ 12 の数である。]

であることが好ましい。

2 つのエポキシ基を有する単量体は、次式 (III-b-1)、(III-b-2) および (III-b-3) で示される化合物であることが好ましい。





(III-b-3)

上記 (III-b-1) (III-b-2) および (III-b-3) において、A¹、A²は水素原子又はメチル基であり、mは0～12の数を表す。

(III-b-1) で表されるモノマーには、2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、エチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、及びジエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルなどが挙げられる。(III-b-2) 式で表されるモノマーには、2-メチル-1,2,3,4-ジエポキシブタン、2-メチル-1,2,4,5-ジエポキシペンタン、及び2-メチル-1,2,5,6-ジエポキシヘキサンなどが挙げられる。(III-b-3) 式で表されるモノマーには、ヒドロキノン-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、及びカテコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルなどが挙げられる。

その中でも、特に2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、及びエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルが好ましい。

繰り返し単位 (C) を形成するエチレン性不飽和基を有する単量体は、

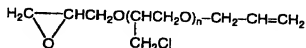
式 (I I I - c) :



[式中、R^{*}はエチレン性不飽和基を有する基である。]

で示されることが好ましい。

エチレン性不飽和基含有モノマーとしては、アリルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテル、 α -テルビニルグリシジルエーテル、シクロヘキセニルメチルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アリルフェニルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、4,5-エポキシ-2-ペンテン、1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5-シクロオクテン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジル、クロトン酸グリシジル、グリシジル-4-ヘキセノエート、1~12個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールグリシジルエーテルアクリレート、1~12個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールグリシジルエーテルメタクリレート、1~12個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールアリルグリシジルエーテル、または



$$(n = 1 \sim 12)$$

が用いられる。好ましくは、アリルグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルが挙げられる。

ハロゲン原子を有する単量体 (C) は、式 (I I I - d) :



[式中、R⁰は少なくとも1つのハロゲン原子を有する基である。]
で示されることが好ましい。

ハロゲン原子を有する単量体の例は、



[式中、Xはハロゲン原子、特に臭素(Br)またはヨウ素(I)である。]
である。

繰り返し単位 (A) を形成する単量体 (I) における側鎖部分のオキシエチレン単位の重合度 n は 1 ~ 12、例えば、1 ~ 6 が好ましい。重合度 n が 12 を越えると得られた固体電解質のイオン伝導性が低下し好ましくない。単量体 (I) において R¹ は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、アリル基、シクロヘキシル基であってよい。

ポリエーテル共重合体の分子量は、加工性、成形性、機械的強度、柔軟性を得るためには数平均分子量 5 万 ~ 200 万、好ましくは 10 万 ~ 200 万のものが適する。数平均分子量が 5 万より小さいと、機械的強度を維持するため、また、高温での流動を防ぐために架橋密度を高くする必要が生じ、得られた電解質のイオン伝導性が低下する。また 200 万を越える

と加工性、成形性に問題を生ずる。反応性官能基が反応性ケイ素基である共重合体の架橋方法としては、反応性ケイ素基と水との反応によって架橋できる。反応性を高めるには、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズジアセート、オクチル酸スズ、ジブチルスズアセチルアセトナート等のスズ化合物、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン化合物、アルミニウムトリアセチルアセトナート、アルミニウムトリエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等のアルミニウム等のアルミニウム化合物などの有機金属化合物、あるいは、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、グアニン、ジフェニルグアニン等のアミン系化合物などを触媒として用いても良い。

反応性官能基がエポキシ基である共重合体の架橋方法においてはポリアミン類、酸無水物類などが用いられる。

ポリアミン類としては、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス-アミノプロピルピペラジン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、イソフタル酸ジヒドラジドなどの脂肪族ポリアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、2, 4-トルイレンジアミン、m-トルイレンジアミン、o-トルイレンジアミン、キシリレンジアミンなどの芳香族ポリアミン等が挙げられる。ポリアミン

の添加量はポリアミンの種類により異なるが、通常、組成物全体の0.1～10重量%の範囲である。

酸無水物類としては、無水マレイン酸、無水ドデセニルこはく酸、無水クロレンジック酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラメチレン無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。酸無水物類の添加量は酸無水物の種類により異なるが、通常、組成物全体の0.1～10重量%の範囲である。これらの架橋には促進剤を用いても良く、ポリアミン類の架橋反応にはフェノール、クレゾール、レゾルシン、ピロガロール、ノニルフェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどがあり、酸無水物類の架橋反応にはベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-(ジメチルアミノエチル)フェノール、ジメチルアニリン、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどがある。促進剤の添加量は促進剤により異なるが、通常、架橋剤の0.1～10重量%の範囲である。

反応性官能基がエチレン性不飽和基である共重合体の架橋方法としては、有機過酸化物、アゾ化合物等から選ばれるラジカル開始剤、紫外線、電子線等の活性エネルギー線が用いられる。更には、水素化ケイ素を有する架橋剤を用いる事もできる。

有機過酸化物としては、ケトンパーオキシaid、パーオキシケタール、ハイドロパーオキシaid、ジアルキルパーオキシaid、ジアシルパーオキシaid、パーオキシエステル等、通常架橋用途に使用されているものが用いられ、これらを列挙すれば、メチルエチルケトンパーオキシaid、シクロヘキサノンパーオキシaid、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-ト

リメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)オクタン、*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、*t*-ブチルハイドロパーオキシサイド、グメンハイドロパーオキシサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキシサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシサイド、*t*-ブチルキルパーオキシサイド、ジキルパーオキシサイド、 α, α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ- η -イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ベンゾイルパーオキシサイド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。有機過酸化物の添加量は有機過酸化物の種類により異なるが、通常、組成物全体の0.1～10重量%の範囲内である。

アゾ化合物としてはアゾニトリル化合物、アゾアミド化合物、アゾアミン化合物等、通常架橋用途に使用されているものが用いられ、これらを列挙すれば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-ヒドロキシフェニル]-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-プロペニル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパ

ン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル) プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1H-1,3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル) プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル) プロパン]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)ジハイドレート、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、ジメチル、2,2'-アゾビスイソブチレート、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等が挙げられる。アゾ化合物の添加量はアゾ化合物の種類により異なるが、通常、組成物全体の0.1～10重量%の範囲内である。

紫外線等の活性エネルギー線照射による架橋においては、(I I I - c)式で表されるモノマー成分のうちアクリル酸グリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジルエーテル、ケイ皮酸グリシジルエーテルが特に好ましい。また、増感助剤としてジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェ

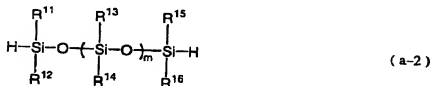
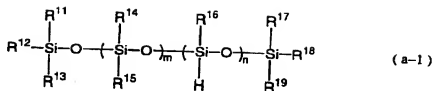
ニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン等のアセトフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アルキル化ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロイド等のベンゾフェノン類、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類、アジドピレン、3-スルホニルアジド安息香酸、4-スルホニルアジド安息香酸、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン-2,2'-ジスルホン酸(ナトリウム塩)、p-アジドベンズアルデヒド、p-アジドアセトフェノン、p-アジドベンゾイン酸、p-アジドベンザルアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトン、4,4'-ジアジドカルコン、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)アセトン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)-2-プロパノン-2'-スルホン酸、1,3-ビス(4'-アジドシンナシリデン)-2-プロパノン等のアジド類等を任意に用いることができる。

紫外線架橋反応の架橋助剤としてエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、オリゴエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリ

コールジアクリレート、プロビレングリコールジメタクリレート、オリゴプロビレングリコールジアクリレート、オリゴプロビレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-グリセロールジメタクリレート、1,1,1-トリメチロールプロパンジメタクリレート、1,1,1-トリメチロールエタンジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、1,2,6-ヘキサントリアクリレート、ソルビトールペンタメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミドジビニルベンゼン、ビニルメタクリレート、ビニルクロトネート、ビニルアクリレート、ビニルアセチレン、トリビニルベンゼン、トリアリルシアニルスルフィド、ジビニルエーテル、ジビニルスルホエーテル、ジアリルフタレート、グリセロールトリビニルエーテル、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルメタクリレート、エチレングリコールアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、マレイミド、フェニルマレイミド、p-キノンジオキシム、無水マレイン酸、イタコン酸、等を任意に用いることができる。

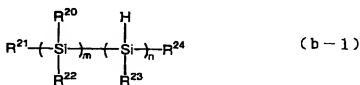
エチレン性不飽和基を架橋する水素化ケイ素を有する化合物としては、少なくとも2個の水素化ケイ素を有する化合物が用いられる。特にポリシロキサン化合物またはポリシラン化合物が良い。

ポリシロキサン化合物としては(a-1)式もしくは(a-2)式で表される線状ポリシロキサン化合物、又は(a-3)式で表される環状ポリシロキサン化合物がある。



但し、(a-1)式～(a-3)式に於いて R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} は水素原子または炭素数1～12のアルキル基またはアルコキシ基を表し、 $n \geq 2$ 、 $m \geq 0$ 、 $2 \leq m+n \leq 300$ を表す。アルキル基としては、メチル基、エチル基などの低級アルキル基が好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基が好ましい。

シラン化合物としては(b-1)式で表される線状シラン化合物が用いられる。



但し、(b-1)式に於いて R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} は水素原子または炭素数1~12のアルキル基またはアルコキシ基を表し、 $n \geq 2$ 、 $m \geq 0$ 、 $2 \leq m+n \leq 100$ を表す。

ヒドロシリル化反応の触媒の例としては、パラジウム、白金などの遷移金属あるいはそれらの化合物、錯体が挙げられる。また、過酸化物、アミン、ホスフィンも用いられる。最も一般的な触媒はジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)、塩化白金酸が挙げられる。

ハロゲン原子(例えば、臭素またはヨウ素原子)含有の共重合体の架橋方法としては、ポリアミン類、メルカプトイミダゾリン類、メルカプトピリミジン類、チオウレア類、ポリメルカプタン類等の架橋剤が用いられる。ポリアミン類としては、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、エチレンジアミンカーバメート、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、*m*-フェニレンジアミン、2,4-トルイレンジアミン、*m*-トルイレンジアミン、*o*-トルイレンジアミン、キシリレンジアミン等が挙げられる。メルカプトイミダゾリン類としては2-メルカプトイミダゾリン、4-メチル-2-メルカプトイミダゾリン、5-エチル-4-ブチル-2-メルカプトイミダゾリン等が挙げられる。メルカプトピリミジン類としては2-メルカプトピリミジン、4,6-ジメチル-2-メルカプトピリミジン、5-ブチル-2-メルカプトピリミジン等が挙げられる。チオウレア類としてはチオウレア、エチレンチオウレア、ジブチルチオウレア、トリメチルチオウレア、トリエチルチオウレア、トリブ

チルチオウレアなどが挙げられる。ポリメルカプタン類としては2-ジブチルアミノ-4,6-ジメチルカプト-s-トリアジン、2-フェニルアミノ-4,6-ジメチルカプトトリアジン、2,5-ジメチルカプト-1,3,4-チアゾール、1,10-デカンジチオール、2,3-ジメチルカプトピラジン、2,3-ジメチルカプトキノキサリン、6-メチルキノキサリン-2,3-ジチオカーボネート等が挙げられる。架橋剤の添加量は架橋剤の種類により異なるが、通常、組成物全体の0.1~30重量%の範囲である。

また、本発明組成物に更に受酸剤となる金属化合物を添加することは、ハロゲン含有ポリマーの熱安定性の見地から有効である。このような受酸剤となる金属酸化物としては、周期律表第Ⅱ族金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、亜リン酸塩、周期律表Ⅲ族金属の酸化物、塩基性炭酸塩、塩基性カルボン酸塩、塩基性亜リン酸塩、塩基性亜硫酸塩、三塩基性硫酸塩等がある。具体的な例としては、マグネシア、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、生石灰、消石灰、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、フタル酸カルシウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸カルシウム、亜鉛華、酸化錫、リサージ、鉛丹、鉛白、二塩基性フタル酸鉛、二塩基性炭酸鉛、ステアリン酸鉛、塩基性亜リン酸鉛、塩基性亜リン酸錫、塩基性亜硫酸鉛、三塩基性硫酸鉛等を挙げることができる。上記受酸剤となる金属化合物の配合量は種類により異なるが、通常、組成物全体の0.1~30重量%の範囲である。

本発明において用いられる電解質塩化合物は、本発明のポリエーテル共重合体又は該共重合体の架橋体に可溶であることが好ましい。本発明においては、以下に挙げる塩化合物が好ましく用いられる。

即ち、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及び

グアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 X^1SO_3^- 、 $(\text{X}^1\text{SO}_2)(\text{X}^2\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{X}^1\text{SO}_2)(\text{X}^2\text{SO}_2)(\text{X}^3\text{SO}_2)\text{C}^-$ 、及び $(\text{X}^1\text{SO}_2)(\text{X}^2\text{SO}_2)\text{YC}^-$ から選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 及びYは電子吸引性基である。好ましくは X^1 、 X^2 、及び X^3 は各々独立して炭素数が1から6迄のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアール基であり、Yはニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシ基又はシアノ基である。 X^1 、 X^2 及び X^3 は各々同一であっても、異なってもよい。金属陽イオンとしては遷移金属の陽イオンを用いる事ができる。好ましくはMn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びAg金属から選ばれた金属の陽イオンが用いられる。又、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びBa金属から選ばれた金属の陽イオンを用いても好ましい結果が得られる。電解質塩化合物として前述の化合物を2種類以上併用することは自由である。

本発明において、電解質塩化合物の使用量は、電解質塩化合物のモル数/オキシエチレン単位の総モル数（ポリエーテル共重合体の主鎖及び側鎖を含めたオキシエチレン単位の総モル数）の値が0.0001～5、好ましくは0.001～0.5の範囲がよい。この値が5を越えると加工性、成形性及び得られた固体電解質の機械的強度や柔軟性が低下し、さらにイオン伝導性も低下する。

本発明のポリエーテル共重合体、その架橋体、それ等から得られる架橋

高分子固体電解質を使用する際に難燃性が必要な場合には、難燃剤を使用できる。難燃剤として、臭素化エポキシ化合物、テトラブロムビスフェノールA、塩素化パラフィン等のハロゲン化合物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、リン酸エステル、ポリリン酸塩、及びホウ酸亜鉛から選択して有効量を添加する。

本発明の高分子固体電解質の製造方法は特に制約はないが、通常、(1) 共重合体と電解質塩化合物を機械的に混合した後に、或いは共重合体および電解質塩化合物を溶剤に溶解させて混合し溶剤を除去した後に、共重合体を架橋する方法、又は(2) 共重合体を架橋した後に、架橋共重合体と電解質塩化合物を機械的に混合するか、或いは架橋共重合体と電解質塩化合物を溶剤に溶解させて混合した後、溶剤を除去する方法によって製造される。機械的に混合する手段としては、各種ニーダー類、オープンロール、押出機などを任意に使用できる。溶剤を使用して製造する場合は各種極性溶媒、例えばテトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が単独、或いは混合して用いられる。溶液の濃度は特に制限はないが1～50重量%が好ましい。

反応性官能基が反応性ケイ素基である場合に、架橋反応に用いられる水の量は、雰囲気中の湿気によっても容易に起こるので特に制限されない。短時間冷水又は温水浴に通すか、又はスチーム雰囲気にさらす事で架橋する事もできる。

反応性官能基がエポキシ基含有基である共重合体の場合に、ポリアミン又は酸無水物を利用した場合、10～200℃の温度の条件下10分～20時間で架橋反応が終了する。

反応性官能基がエチレン性不飽和基である場合に、ラジカル開始剤を利

用すると、 $10^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度条件下1分 \sim 20時間で架橋反応が終了する。また、紫外線等のエネルギー線を利用する場合、一般には増感剤が用いられる。通常、 $10^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度条件下0.1秒 \sim 1時間で架橋反応が終了する。水素化ケイ素を有する架橋剤では $10^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度条件下10分 \sim 10時間で架橋反応が終了する。

本発明の共重合体および該共重合体の架橋体は高分子固体電解質として有用な前駆体となる。該高分子固体電解質は機械的強度と柔軟性に優れており、その性質を利用して大面積薄膜形状の固体電解質とすることが容易に得られる。例えば本発明の高分子固体電解質を用いた電池の作製が可能である。この場合、正極材料としてはリチウム-マンガン複合酸化物、コバルト酸リチウム、五酸化バナジウム、ポリアセン、ポリピレン、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド、ポリピロール、ポリフラン、ポリアズレン等がある。負極材料としてはリチウムがグラファイトあるいはカーボンの層間に吸蔵された層間化合物、リチウム金属、リチウム-鉛合金等がある。本発明の架橋高分子電解質は電池において使用できる。また高いイオン伝導性を利用してアルカリ金属イオン、Cuイオン、Caイオン、及びMgイオン等の陽イオンのイオン電極の隔膜としての利用も考えられる。本発明の高分子固体電解質は特に電池、キャパシター、センサー等の電気化学デバイス用材料として好適である。

発明の好ましい態様

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

元素分析及び ^1H NMRスペクトルにより、共重合体のモノマー換算組成を分析した。共重合体の分子量測定にはゲルパーミューションクロマトグラフィー測定を行い、標準ポリスチレン換算により分子量を算出した。ゲルパーミューションクロマトグラフィー測定は株式会社島津製作所の測定装置RID-6A、昭和電工（株）製ショウデックスカラムKD-807、KD-806、KD-806M及びKD-803、及び溶媒DMFを用いて60℃で行った。ガラス転移温度、融解熱量は理学電気（株）製示差走査熱量計DSC8230Bを用い、窒素雰囲気中、温度範囲100～80℃、昇温速度10℃/minで測定した。導電率 σ の測定は20℃、1mmHgで72時間真空乾燥したフィルムを白金電極ではさみ、電圧0.5V、周波数範囲5Hz～1MHzの交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。固体電解質フィルムの柔軟性は25℃に於いてフィルムを180度に折り曲げた時の折損の有無により評価した。

製造例（触媒の製造）

攪拌機、温度計及び蒸留装置を備えた3つ口フラスコにトリブチル錫クロライド10g及びトリブチルホスフェート35gを入れ、窒素気流下で攪拌しながら250℃で20分間加熱して留出物を留去させ残留物として固体状の縮合物質を得た。以後これを重合用触媒として使用した。

実施例1

内容量3Lのガラス製4つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として前記触媒の製造例で得られた縮合物質1gと水分10ppm以下に調整した3-グリシドキシプロピルメチルジメチルシラン2.13gとトリエチレングリコールグリシジルメチルエーテル224g及び溶媒としてn-ヘキサン980gを仕込み、エチレンオキシド40gはトリエチレングリコールグリシジルメチルエーテルの重合率をガスクロマトグラフィー

で追跡しながら、逐次添加した。重合反応は、 20°C で10時間行った。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションによりポリマーを取り出した後、常圧下 40°C で24時間、更に減圧下 45°C で10時間乾燥してポリマー220gを得た。この重合体のガラス転移温度は -70°C 、数平均分子量は40万、融解熱量は 3 J/g であった。得られた結果は第1表に示した。

実施例2～6

第1表に示すモノマーを用いて実施例1と同様の触媒および操作により共重合を行った。得られた結果は第1表に示した。

実施例7

実施例1で得た共重合体1g、触媒ジブチルスズジラウレート5mgをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、水 $10\mu\text{l}$ を加えて15分間攪拌を行った。常圧下で溶媒を除去した後、 60°C で10時間乾燥して架橋体を得た。この架橋体は有機溶剤には不溶であるが、ベンゼン、テトラヒドロフランなどの溶剤では膨潤する。

実施例8

実施例7で得た架橋体1gを過塩素酸リチウム100mgを含むテトラヒドロフラン溶液5mlに20時間含浸させた後、 160°C 、 20 Kg w/cm^2 で10分間加熱、加圧し、フィルムを得た。このフィルムは柔軟性があり、導電率は 20°C で 1.5×10^{-4} 、 60°C で $5.1 \times 10^{-4}(\text{S/cm})$ であった。

実施例9～11

実施例1～3で得られたポリエーテル共重合体1gをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数/エチレンオキシド単位の総モル数が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロ

フラン溶液を混合し、この混合液に反応性ケイ素基含有成分に対して3倍モル量の水を加えた。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、 160°C 、 $20\text{KgW}/\text{cm}^2$ で10分間加熱、加圧し、フィルムを得た。得られた結果は第2表に示した。

実施例12～14

実施例4～6で得られたポリエーテル共重合体1g、及び触媒ジブチルスズジラウレート5mgをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数/エチレンオキシド単位の総モル数が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合し、この混合液に反応性ケイ素基含有成分に対して等量の水を加えた。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、アルゴン雰囲気下で、 100°C で3時間放置することによって、フィルムを得た。得られた結果は第2表に示した。

比較例1～3

実施例1と同様の方法で第3表に示す構造単位からなる共重合体を合成した。比較例1及び3では実施例9と同様の方法でフィルムを得た。比較例2では水を添加しない事以外は実施例9と同様の方法でフィルムを得た。得られた結果は第3表に示した。

本発明のポリエーテル共重合体から得られる架橋高分子固体電解質のイオン導電性及び機械的特性が優れていることは比較例と対比して明らかである。


実施例15


電解質として実施例9で得られた架橋高分子固体電解質、負極としてリチウム金属箔、及び正極としてコバルト酸リチウム(LiCoO_2)を用いて二次電池を構成した。架橋高分子固体電解質のサイズは $10\text{mm} \times 10$

mm X 1 mm である。リチウム箔のサイズは 10 mm X 10 mm X 0.1 mm である。コバルト酸リチウムは所定量の炭酸リチウム及び炭酸コバルト粉体を混合した後 900°C で 5 時間焼成する事により調製した。次にこれを粉砕し、得られたコバルト酸リチウム 8.5 重量部に対してアセチレンブラック 1.2 重量部と実施例 9 で得られた架橋高分子固体電解質 3 重量部を加え乳鉢で混合した後、これを 300 Kgw/cm² の圧力で 10 mm X 10 mm X 2 mm にプレス成形して電池の正極とした。

実施例 9 で得られた架橋高分子固体電解質をリチウム金属箔とコバルト酸リチウム板ではさみ、界面が密着するように 10 Kgw/cm² の圧力をかけながら電池の充放電特性を調べた。初期の端子電圧 3.2 V での放電電流は 0.4 mA/cm² であり、0.3 mA/cm² で充電可能であった。本実施例の電池は容易に薄いものに作製できるので、軽量でしかも大容量の電池になる。

第1表

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
仕込みモノマー (モル%)						
(1) 式のモノマー	52.5	11.95	9	10.95	10.9	15.9
エチレンオキシド	47	88	89	89	89	83.8
3-グリシドキシプロピルメチルシメトキシシラン	0.5					0.3
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン		0.05	2	0.05	0.1	
2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン						
(1) 式側鎖部分のオキシエチレン単位 置換度 n	3	4	2	2	8.5	2
置換基 R ¹	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₂ -CH ₃	-CH ₃	
生成共重合体の組成 (モル%)						
(1) 式のモノマー	49.5	9.95	8	9.95	9.9	14.7
エチレンオキシド	50	90	90	90	90	85
3-グリシドキシプロピルメチルシメトキシシラン	0.5					0.3
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン		0.05	2	0.05	0.1	
2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン						
共重合体の数平均分子量	40万	58万	33万	40万	17万	39万
共重合体のガラス転移点 (°C)	-70	-87	-67	-88	-83	-81
共重合体の融解熱量 (J/g)	3	42	38	14	10	7

注: (1) 式のモノマー:  (1)

第2表

	実 施 例					
	9	10	11	12	13	14
用いた共重合体	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
固体電解質フィルムAの柔軟性	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず
固体電解質フィルムAの導電率 (S/cm)						
20℃	2.8×10^{-4}	4.5×10^{-4}	0.3×10^{-4}	0.2×10^{-4}	2.1×10^{-4}	0.1×10^{-4}
60℃	8.9×10^{-4}	9.2×10^{-4}	4.8×10^{-4}	2.8×10^{-4}	7.3×10^{-4}	1.8×10^{-4}

第3表

比較例

	1	2	3
生成共重合体の組成 (モル%)			
(1) 式の構造単位			
エチレンオキシド	99.5	10	10
3-グリンドキプロポトリメトキシシラン	0.5	90	70
			20
(1) 式側鎖部分のオキソエチレン単位			
重合度 n	2	2	2
置換基 R^1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
共重合体の数平均分子量	98万	30万	溶解に不溶
共重合体のガラス転移点 (°C)	-60	-68	測定できず
共重合体の融解熱 (J/g)	180	40	測定できず
固体置換質フィルムの柔軟性	折れず	折れず	フィルム形成不能
固体置換質フィルムの導電率 (S/cm)			
20°C	1.5×10^{-5}	4.5×10^{-4}	測定できず
60°C	8.0×10^{-6}	型は成形のため測定困難	測定できず

注: (1) 式のモノマー: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}^1$ (I)

実施例 16

内容量 3 L のガラス製 4 つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として製造例の縮合物質 1 g と水分 10 ppm 以下に調整した 2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル 10.47 g とトリエチレングリコールグリシジルメチルエーテル 18.4 g 及び溶媒として n-ヘキサン 900 g を仕込み、エチレンオキシド 40 g はトリエチレングリコールグリシジルメチルエーテルの重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、逐次添加した。重合反応は、20℃で8時間行った。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションによりポリマーを取り出した後、常圧下 40℃で24時間、更に減圧下 45℃で10時間乾燥してポリマー 195 g を得た。この重合体のガラス転移温度は -70℃、数平均分子量は 32 万、融解熱量は 3 J/g であった。¹H NMR スペクトルによるこの重合体のモノマー換算組成分析結果は第 1 表の実施例 1 のとおりである。

実施例 17~21

第 4 表に示すモノマーを用いて実施例 16 と同様の触媒および操作により共重合を行った。得られた結果は第 4 表に示した。

実施例 22

実施例 16 で得た共重合体 1 g、及びジエチレントリアミン 50 mg をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、40℃で2時間反応を行った。減圧下で溶媒を除去した後、60℃で6時間乾燥して架橋体を得た。この架橋体は有機溶剤には不溶であるが、ベンゼン、テトラヒドロフランなどの溶剤では膨潤する。

実施例 23

実施例 22 で得られた架橋体 1 g を過塩素酸リチウム 100 mg を含む

テトラヒドロフラン溶液 5 ml に 20 時間含浸させた後、160℃、20 KgW/cm² で 10 分間加熱、加圧し、フィルムを得た。このフィルムは柔軟性があり、導電率は 20℃ で 1.3×10^{-4} 、60℃ で 4.6×10^{-4} (S/cm) であった。

実施例 24～26

有機錫—リン酸エステル縮合物触媒系で重合した実施例 16～18 のポリエーテル共重合体 1 g、及び無水マレイン酸 150 mg をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数/エチレンオキシド単位の総モル数が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン型モールド上にキャストして乾燥した後、160℃、20 KgW/cm² で 1 時間加熱、加圧し、フィルムを得た。得られた結果を第 5 表に示す。

実施例 27～29

実施例 19～21 のポリエーテル共重合体 1 g、及びジエチレントリアミン 50 mg をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数/エチレンオキシド単位の総モル数が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン型モールド上にキャストして乾燥した後、アルゴン雰囲気下で、100℃ で 10 時間放置することによって、フィルムを得た。得られた結果を第 2 表に示す。

比較例 4～6

実施例 16 と同様の方法で得られた第 6 表に示すポリエーテル共重合体を用い、フィルム成形を行った。比較例 4 及び 6 では実施例 24 と同様の方法でフィルムを得た。比較例 5 では、架橋剤を無添加にした以外は実施例 9 と同様の方法でフィルムの成形を行った。

本発明のポリエーテル共重合体から得られる架橋高分子固体電解質のイオン導電性及び機械的特性が優れていることは比較例と対比して明らかである。

実施例 30

電解質として実施例 24 で得られた架橋高分子固体電解質、負極としてリチウム金属箔、及び正極としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を用いて二次電池を構成した。架橋高分子固体電解質のサイズは $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ である。リチウム箔のサイズは $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ である。コバルト酸リチウムは所定量の炭酸リチウム及び炭酸コバルト粉末を混合した後 900°C で 5 時間焼成する事により調製した。次にこれを粉碎し、得られたコバルト酸リチウム 85 重量部に対してアセチレンブラック 12 重量部と実施例 24 で得られた架橋高分子固体電解質 3 重量部を加え乳鉢で混合した後、これを $300 \text{ KgW}/\text{cm}^2$ の圧力で $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ にプレス成形して電池の正極とした。

実施例 24 で得られた架橋高分子固体電解質をリチウム金属箔とコバルト酸リチウム板ではさみ、界面が密着するように $10 \text{ KgW}/\text{cm}^2$ の圧力をかけながら電池の充放電特性を調べた。初期の端子電圧 3.2 V での放電電流は $0.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ であり、 $0.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ で充電可能であった。本実施例の電池は容易に薄いものに作製できるので、軽量でしかも大容量の電池になる。

第4表

実施例									
	16	17	18	19	20	21			
仕込みモノマー (モル%)									
(1) 式のものマ									
エチレンオキシド	46	11	10	15	9	5			
2,3-エポキシプロピル-2,3'-エポキシ-	50	85	86	77	89	88			
2-メチルプロピルエーテル	4				2				
ジエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-									
2,3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル				8		7			
2-メチル-1,2,3,4-ジエポキシエタン			4						
カコール-2,3-エポキシプロピル-2,3'-エポキシ-									
2-メチルプロピルエーテル	4								
(1) 式無酸素分のエチレン単位									
重合度 n	3	4	3	2	6.5	2			
置換基 R ¹	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₃ -CH ₃	-CH ₃	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH} \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} $			
生成共重合体 (モル%)									
(1) 式のものマ									
エチレンオキシド	45	10	12	15	9	5			
2,3-エポキシプロピル-2,3'-エポキシ-	52	86	85	78	89	89			
2-メチルプロピルエーテル	4				2				
ジエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-									
2,3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル				7		6			
2-メチル-1,2,3,4-ジエポキシエタン									
カコール-2,3-エポキシプロピル-2,3'-エポキシ-									
2-メチルプロピルエーテル		4	3						
共重合体の数平均分子量	32万	38万	35万	28万	16万	26万			
共重合体のガラス転移点 (°C)	-70	-67	-67	-68	-82	-60			
共重合体の融解熱量 (J/g)	3	29	39	13	12	13			

注: (1) 式のものマ: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}^1$

測定値

	実施例								
	24	25	26	27	28	29			
用いた共重合体	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6			
生成共重合体 (モル%)	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず			
固体電解質フィルムの高導性									
固体電解質フィルムの導電率									
(S/cm)									
20℃	2.8×10^{-4}	6.5×10^{-4}	1.2×10^{-4}	3.2×10^{-4}	1.9×10^{-4}	9.1×10^{-5}			
60℃	8.9×10^{-4}	9.8×10^{-4}	5.0×10^{-4}	6.8×10^{-4}	6.8×10^{-4}	1.2×10^{-4}			

第6表

比較例		
	4	5
共重合体の組成 (モル%)		
(1) 式の構造単位		
エチレンオキシド	96	10
2,3-エガシプロピル-2',3'-エポキシ-		10
2'-メチルプロピルエーテル	4	90
		60
		30
(1) 式側鎖部分のオキシエチレン単位		
重合度 n'	2	2
重合度 R'	-CH ₂	-CH ₂
共重合体の数平均分子量	90万	30万
共重合体のガラス転移点 (°C)	-80	-68
共重合体の融解熱量 (J/g)	162	40
固体電解質フィルムの柔軟性	折曲せず	折曲せず
固体電解質フィルムの導電率 (S/cm)		
20°C	1.3×10 ⁻⁵	4.5×10 ⁻⁴
60°C	8.6×10 ⁻⁵	測定できず
		測定できず
		測定できず

注: (1) 式のモノマー: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}'$ (1)

実施例 31～37 および比較例 7～9

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で重合した第7表及び第8表のポリエーテル共重合体 1 g、及び架橋剤ジクミルパーオキサイド 0.015 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数/エチレンオキシド単位の総モル数が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、160℃、20 Kg/cm² で 10 分間加熱、加圧し、フィルムを得た。

実施例 38

第4表に示すポリエーテル共重合体 1 g、及び架橋剤 1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン 0.02 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数/エチレンオキシド単位の総モル数が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、145℃、20 Kg/cm² で 10 分間加熱、加圧し、フィルムを得た。

実施例 39

第7表に示すポリエーテル共重合体 1 g、及び架橋剤ベンゾイルパーオキサイド 0.02 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数/エチレンオキシド単位の総モル数が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、80℃、20 Kg/cm² で 5 時間加熱、加圧し、フィルムを得た。

実施例 40

第7表に示すポリエーテル共重合体 1 g、及び架橋剤ジクミルパーオキ

サイド0.015gをアセトニトリル20mlに溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数/エチレンオキシド単位の総モル数が0.05となるようにリチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミドのアセトニトリル溶液を混合した後、実施例31〜37と同様の方法でフィルムを得た。

実施例41

第7表に示すポリエーテル共重合体1g、及び架橋剤アゾビスイソブチロニトリル0.02gをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数/エチレンオキシド単位の総モル数が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、アルゴン雰囲気下で、100℃で2時間放置することによって、フィルムを得た。

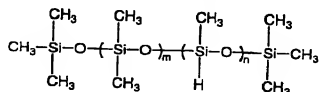
実施例42

第7表に示すポリエーテル共重合体1g、及び増感剤2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン0.02gをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数/エチレンオキシド単位の総モル数が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、アルゴン雰囲気下で紫外線(30mW/cm², 360nm)を10分間照射してフィルムを得た。

実施例43

第7表に示すポリエーテル共重合体1g、及び(11)式で示されるポリシロキサン0.2gをトルエン10mlに溶解し、これに塩化白金酸1重量%を含むイソプロピルアルコール溶液を加え、可溶性電解質塩化合物のモル数/エチレンオキシド単位の総モル数が0.05となるようにリチウ

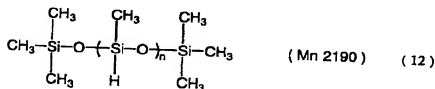
ムビストリフルオロメタンスルホニルイミドのトルエン溶液を混合した後、実施例 1～7 と同様の方法でフィルムを得た。(11) 式に於いて M n は数平均分子量を表す。以下 (12) 及び (13) 式も同様である。



$$(M_n 2180, n/(m+n)=0.33) \quad (11)$$

実施例 4 4

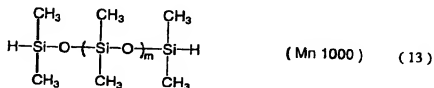
第 7 表に示すポリエーテル共重合体 1 g、及び (12) 式で示されるポリシロキサン 0.2 g をトルエン 10 ml に溶解し、これに塩化白金酸 1 重量%を含むイソプロピルアルコール溶液を加え、可溶性電解質塩化合物のモル数/エチレンオキシド単位の総モル数が 0.05 となるようにリチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミドのトルエン溶液を混合した後、実施例 3 1～3 7 と同様の方法でフィルムを得た。



実施例 4 5

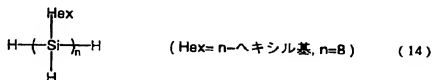
第 7 表に示すポリエーテル共重合体 1 g、及び (13) 式で示されるポリシロキサン 0.2 g をトルエン 10 ml に溶解し、これに塩化白金酸 1 重量%を含むイソプロピルアルコール溶液を加え、可溶性電解質塩化合物のモル数/エチレンオキシド単位の総モル数が 0.05 となるようにリチウ

ムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドのトルエン溶液を混合した後、実施例 3 1～3 7 と同様の方法でフィルムを得た。



実施例 4 6

第 7 表に示すポリエーテル共重合体 1 g、及び (14) 式で示されるポリヒドロシラン ($n=8$) 0.2 g をトルエン 10 ml に溶解し、これに塩化白金酸 1 重量%を含むイソプロピルアルコール溶液を加え、可溶性電解質塩化合物のモル数/エチレンオキシド単位の総モル数が 0.05 となるようにリチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドのトルエン溶液を混合した後、実施例 3 1～3 7 と同様の方法でフィルムを得た。



比較例 10 および 11

有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系で重合した第 8 表に示すポリエーテル共重合体を用い、架橋剤を加えずに実施例 3 1～3 7 と同様の方法でフィルムを得た。

比較例 12

第 8 表のモノマー成分と 4.8% KOH 水溶液をオートクレーブ中 120

℃で2時間攪拌し、重合したポリエーテル共重合体1gと架橋剤ジクミルパーオキサイド0.03gを用い、実施例31～37と同様の方法でフィルムを得た。

実施例31～46及び比較例7～12の結果を第7表及び第8表に記載する。第7～8表中、ガラス転移点、融解熱量は理学電気(株)製示差走査熱量計DSC8230Bを用い、窒素雰囲気中、温度範囲-100～80℃、昇温速度10℃/minで測定した。導電率 σ の測定は20℃、1mmHgで72時間真空乾燥したフィルムを白金電極ではさみ、電圧0.5V、周波数範囲5Hz～1MHzの交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。固体電解質フィルムの柔軟性は、フィルムを180度に折り曲げて折損の有無を評価した。

実施例47

電解質として実施例33で得られた架橋高分子固体電解質、負極としてリチウム金属箔、及び正極としてコバルト酸リチウム(LiCoO_2)を用いて二次電池を構成した。架橋高分子固体電解質のサイズは10mm X 10mm X 1mmである。リチウム箔のサイズは10mm X 10mm X 0.1mmである。コバルト酸リチウムは所定量の炭酸リチウム及び炭酸コバルト粉体を混合した後900℃で5時間焼成する事により調製した。次にこれを粉砕し、得られたコバルト酸リチウム85重量部に対してアセチレンブラック12重量部と実施例33で得られた架橋高分子固体電解質3重量部を添加し乳鉢で混合した後300 Kgw/cm²の圧力で10mm X 10mm X 2mmにプレス成形して電池の正極とした。

実施例33で得られた架橋高分子固体電解質をリチウム金属箔とコバルト酸リチウム板ではさみ、界面が密着するように10 Kgw/cm²の圧力をかけながら電池の充放電特性を調べた。初期の端子電圧3.2Vでの放電電

流は 0.4 mA/cm^2 であり、 0.3 mA/cm^2 で充電可能であった。本実施例の電池は容易に薄いものに作製できるので、軽量でしかも大容量の電池になる。

表7 発

	実 施 例									
	31	32	33	34	35	36	37			
共重合体の組成 (モル%)										
(1) 式のものマー成分										
エチレンオキシド	98	44.5	9	51	49	8				
アクリルグリシジルエーテル	0	55	90	48	50	90	54			
メタクリル酸グリシジル	2	0.5	1	1	1					
テトラエチレングリコール						2				
グリシジルエーテルアクリレート										6
(1) 式側鎖部分のオキエチレン										
単位の重合度 n	2	2	2	3	8.5	2	2			
共重合体の数平均分子量	20万	30万	35万	25万	30万	80万	40万			
共重合体のガラス転移点 (°C)	-74	-71	-67	-71	-70	-66	-63			
共重合体の融解熱量 (J/g)	0	0	47	0	3	44	56			
固体電解質フィルムの柔軟性	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず			
固体電解質フィルムの導電率 (S/cm)	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず			
20°C	3.1×10^{-4}	3.0×10^{-4}	1.6×10^{-4}	3.5×10^{-4}	3.2×10^{-4}	1.1×10^{-4}	6.5×10^{-5}			
60°C	2.0×10^{-3}	1.8×10^{-3}	9.5×10^{-4}	2.5×10^{-3}	2.0×10^{-4}	8.9×10^{-4}	5.2×10^{-4}			

注: (1) 式のものマー: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^1$ (1)

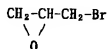
第7表 (つづき)

実 施 例											
	38	39	40	41	42	43	44	45	46		
重合体の組成 (モル%)											
(1) 式のモノマー成分	9	9	9	12	10	20	20	20	20		
エチレンオキシド	90	90	90	87	89	77	77	77	77		
アリルグリシジルエーテル	1	1	1	1	1	3	3	3	3		
メタクリル酸グリシジル					1						
(1) 式側鎖部分のオキシエチレン単位の数											
重合体の数平均分子量	35万	35万	35万	35万	50万	25万	25万	25万	25万		
重合体のガラス転移点 (°C)	-87	-87	-87	-68	-66	-70	-70	-70	-70		
重合体の融解熱 (J/g)	47	47	47	30	42	12	12	12	12		
固体電解質フィルムの柔軟性	折曲せず	折曲せず	折曲せず	折曲せず	折曲せず	折曲せず	折曲せず	折曲せず	折曲せず		
固体電解質フィルムの導電率 (S/cm)	1.42×10 ⁻⁴	1.62×10 ⁻⁴	3.12×10 ⁻⁴	2.82×10 ⁻⁴	2.52×10 ⁻⁴	5.82×10 ⁻⁴	5.12×10 ⁻⁴	4.72×10 ⁻⁴	3.52×10 ⁻⁴		
20°C											
60°C	8.32×10 ⁻⁴	8.02×10 ⁻⁴	1.02×10 ⁻³	1.92×10 ⁻³	1.82×10 ⁻³	2.22×10 ⁻³	2.02×10 ⁻³	2.02×10 ⁻³	1.92×10 ⁻³		

注: (1) 式の R¹ = CH₂-CH₂-O-(CH₂-CH₂-O)_n-R²

実施例 48

内容量 3 L のガラス製 4 つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として製造例の縮合物質 1 g と水分 10 ppm 以下に調整したエビプロモヒドリン



20 g とトリエチレングリコールグリシジルメチルエーテル 212 g 及び溶媒として n-ヘキササン 1000 g を仕込み、エチレンオキシド 110 g はトリエチレングリコールグリシジルメチルエーテルの重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、逐次添加した。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションによりポリマーを取り出した後、常圧下 40 °C で 24 時間、更に減圧下 45 °C で 10 時間乾燥してポリマー 298 g を得た。1H NMR スペクトルおよび臭素含量の測定により、重合体のモノマー換算組成を求めた。

仕込みモノマー(モル%)

エチレンオキシド	70
トリエチレングリコールグリシジルメチルエーテル	27
エビプロモヒドリン	4

生成共重合体(モル%)

エチレンオキシド	72
トリエチレングリコールグリシジルメチルエーテル	25
エビプロモヒドリン	3

共重合体の数平均分子量	37万
共重合体のガラス転移点(°C)	-69
共重合体の融解熱量(J/g)	18

実施例 49

実施例 48 で得られた共重合体 1 g、架橋剤エチレンチオウレア 0.015 g、及び二塩基性フタル酸鉛 0.05 g をアセトニトリル 20 ml に溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のオキシエチレン単位の総モル数）が 0.07 となるように過塩素酸リチウムのアセトニトリル溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、170℃、60 Kgw/cm² で 15 分間加熱、加圧し、フィルムを得た。

固体電解質フィルムの柔軟性： 折損せず

固体電解質フィルムの導電率 (S/cm)：

20 (℃) 2.8×10^{-4}

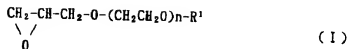
60 (℃) 1.2×10^{-3}

発明の効果

本発明の高分子固体電解質は加工性、成形性、機械的強度、柔軟性や耐熱性などに優れており、かつそのイオン伝導性は著しく改善されている。したがって固体電池をはじめ、大容量コンデンサー、表示素子、例えばエレクトロクロミックディスプレイなど電子機器へ応用できる。

請 求 の 範 囲

1. (A) 式 (I) :



[式中、R¹は炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基及びテトラヒドロピラニル基より選ばれる基である。]

で示される単量体から誘導される繰り返し単位1～98モル%、

(B) 式 (II) :



で示される単量体から誘導される繰り返し単位95～1モル%、

(C) 1つのエポキシ基および更に少なくとも1つの反応性官能基を有する単量体から誘導される繰り返し単位0.005～15モル%を有してなるポリエーテル共重合体であって、

数平均分子量が5万～200万であり、示差走査熱量計(DSC)で測定したガラス転移温度が-60℃以下、融解熱量が70J/g以下であるポリエーテル共重合体。

2. 構成単位(C)における反応性官能基が、(a) 反応性ケイ素基、

(b) エポキシ基、(c) エチレン性不飽和基または(d) ハロゲン原子である請求項1に記載の共重合体。

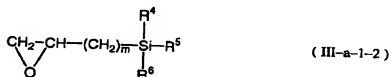
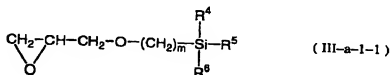
3. 繰り返し単位(C)が、式(III-1)または(III-2):

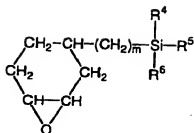


[式中、 R^2 および R^3 は反応性官能基を含有する基である。]

の単量体から誘導されるものである請求項1に記載の共重合体。

4. 繰り返し単位(C)を形成する反応性ケイ素基を有する単量体が、式(III-a-1-1)、(III-a-1-2)または(III-a-2-1):





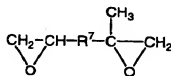
(III-a-2-1)

[式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々同一であっても、異なってもよいが、少なくとも一個がアルコキシ基であり、残りがアルキル基である。 m は1～6を表す。]

で示される請求項1に記載の共重合体。

5. 繰返し単位(C)を形成する反応性ケイ素基を有する単量体は、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、4-(1,2-エポキシ)ブチルトリメトキシシラン、5-(1,2-エポキシ)ペンチルトリメトキシシラン、及び2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランである請求項1に記載の共重合体。

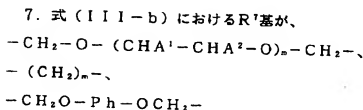
6. 繰返し単位(C)を形成する2つのエポキシ基を有する単量体が、式(III-b)：



(III-b)

[式中、 R^7 は、2価の有機基である。]

で示されるものである請求項1に記載の共重合体。



[式中、A¹およびA²は水素またはメチル基であり、Phはフェニレン基であり、mは0~12の数である。]

である請求項6に記載の共重合体。

8. 繰り返し単位 (C) を形成する2つのエポキシ基を有する単量体が、
 2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、
 及びエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-
 -メチルプロピルエーテルである請求項1に記載の共重合体。

9. 繰り返し単位 (C) を形成するエチレン性不飽和基を有する単量体が、式 (I I I - c) :

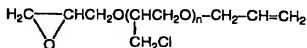


[式中、R*はエチレン性不飽和基を有する基である。]

で示される請求項1に記載の共重合体。

10. 繰り返し単位 (C) を形成するエチレン性不飽和基を有する単量体が、アリルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテル、 α -テルピニルグリシジルエーテル、シクロヘキセニルメチルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アリルフェニルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、4,5-エポキシ-2-ペンテン、1,2-エポキ

シ-5,9-シクロドデカジエン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5-シクロオクテン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジル、クロトン酸グリシジル、グリシジル-4-ヘキセノエート、1~12個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールグリシジルエーテルアクリレート、1~12個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールグリシジルエーテルメタクリレート、1~12個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールアリルグリシジルエーテル、または



(n = 1 ~ 12)

である請求項1に記載の共重合体。

11. 繰り返し単位 (C) を形成するハロゲン原子を有する単量体が、式 (I I I - d) :



[式中、R*は少なくとも1つのハロゲン原子を有する基である。]

で示される請求項1に記載の共重合体。

12. ハロゲン原子を有する単量体が、



[式中、Xは、臭素原子(Br)またはヨウ素原子(I)である。]

である請求項1に記載の共重合体。

13. ポリエーテル共重合体が、繰返し単位(A)3~98モル%、繰返し単位(B)95~1モル%、及び繰返し単位(C)0.01~5モル%からなる請求項1に記載の共重合体。

14. 請求項1~13のいずれかに記載のポリエーテル共重合体を、該共重合体の反応性官能基の反応性を利用して、架橋した架橋体。

15. 請求項14に記載の架橋体、および電解質塩化合物を含んでなる高分子固体電解質。

16. 電解質塩化合物がポリエーテル共重合体に可溶性である請求項15に記載の高分子固体電解質。

17. 電解質塩化合物が金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 X^1SO_3^- 、 $(\text{X}^1\text{SO}_2)(\text{X}^2\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{X}^1\text{SO}_2)(\text{X}^2\text{SO}_2)(\text{X}^3\text{SO}_2)\text{C}^-$ 、及び $(\text{X}^1\text{SO}_2)(\text{X}^2\text{SO}_2)\text{YC}^-$ (但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、及びYは電子吸引性基である。)から選ばれた陰イオンとからなる化合物である請求項15又は16に記載の高分子固体電解質。

18. X^1 、 X^2 、及び X^3 は各々独立して炭素数が1から6迄のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリアル基であり、Yがニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシ基、又はシアノ基である請求項

17に記載の高分子固体電解質。

19. 金属陽イオンがLi, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca、及びBaから選ばれた金属の陽イオンである請求項17に記載の高分子固体電解質。

20. 金属陽イオンが遷移金属の陽イオンである請求項17に記載の高分子固体電解質。

21. 金属陽イオンが、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、及びAgから選ばれた金属の陽イオンである請求項17に記載の高分子固体電解質。

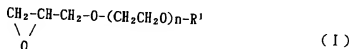
22. 電解質塩化合物とポリエーテル共重合体の配合割合が電解質塩化合物のモル数/オキシエチレン単位の総モル数の値が0.0001～5である請求項15に記載の高分子固体電解質。

23. 請求項15又は16に記載の高分子固体電解質を用いた電池。

補正書の請求の範囲

[1997年10月3日(03.10.97)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲1は補正された;他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

1. (補正後) (A) 式 (I) :



[式中、R¹は炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~8のアルケニル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、炭素数6~14のアリール基、炭素数7~12のアラルキル基及びテトラヒドロピラニル基より選ばれる基である。]

で示される単量体から誘導される繰り返し単位1~98モル%、
(B) 式 (II) :



で示される単量体から誘導される繰り返し単位95~1モル%、

(C) 1つのエポキシ基および更に少なくとも1つの反応性官能基を有する単量体から誘導される繰り返し単位0.005~15モル%を有してなるポリエーテル共重合体であって、

共重合体の数平均分子量が5万~200万であり、共重合体の示差走査熱量計(DSC)で測定したガラス転移温度が-60℃以下、共重合体の融解熱量が70J/g以下であり、共重合体がランダム共重合体であるポリエーテル共重合体。

2. 構成単位(C)における反応性官能基が、(a) 反応性ケイ素基、

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01522

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁶ C08G65/22, 65/08, 77/18, 59/20, C08F299/02, C08L71/02,
C08K3/24, 5/42, H01M6/18, 10/40, H01G9/025

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁶ C08G65/02-32, 77/04-46, 59/00-72, C08F299/02, C08L71/02-
03, C08K, H01M6/18, 10/40, H01G9/025

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho

1926 - 1997

Kokai Jitsuyo Shinan Koho

1971 - 1995

Toroku Jitsuyo Shinan Koho

1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base said, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-304051, A (Yuasa Corp., Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), November 16, 1993 (16. 11. 93), Claim; column 3, line 43 to column 4, line 43; column 5, lines 13 to 25; column 5, line 44 to column 6, line 34; column 7, lines 2 to 15 (Family: none)	1 - 23
A	JP, 2-295004, A (Hitachi Maxell, Ltd.), December 5, 1990 (05. 12. 90), Claim; page 4, lower right column, lines 1 to 11 (Family: none)	1 - 23
A	JP, 3-47833, A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), February 28, 1991 (28. 02. 91), Claim; page 3, upper left column, lines 1 to 8, lower left column, line 17 to lower right column, line 11 & EP, 392839, A1 & CA, 2014442, A & US, 5116541, A & DE, 69020777, E & KR, 9501854, B1	1 - 23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts as to priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "Z" document number of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 August 11, 1997 (11. 08. 97)

Date of mailing of the international search report
 August 19, 1997 (19. 08. 97)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office
 Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01522

C (Continuation).. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 62-169823, A (Osaka Soda Co., Ltd.), July 27, 1987 (27. 07. 87), Claim & EP, 222586, A1 & US, 4711950, A & DE, 3650211, G	1 - 14
A	US, 3297783, A (F.E. Bailey, Jr.), January 10, 1967 (10. 01. 67), Claim; column 3, line 9 to column 4, line 62 (Family: none)	1 - 14

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 97/01522

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.¹ C08G65/22, 65/08, 77/18, 59/20, C08F299/02
 C08L71/02, C08K3/24, 5/42
 H01M6/18, 10/40, H01G9/025

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.¹ C08G65/02-32, 77/04-46, 59/00-72, C08F299/02
 C08L71/02-03, C08K
 H01M6/18, 10/40, H01G9/025

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年
 日本国公開実用新案公報 1971-1995年
 日本国登録実用新案公報 1994-1997年

国際調査で使用する電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J.P. 5-304051, A (株式会社ユアコーポレーション, 第一工業製薬株式会社), 16. 11月. 1993 (16. 11. 93), 特許請求の範囲, 第3欄43行-第4欄43行, 第5欄13-25行, 第5欄44行-第6欄34行, 第7欄2-15行 (ファミリーなし)	1-23
A	J.P. 2-295004, A (日立マクセル株式会社), 5. 12月. 1990 (05. 12. 90), 特許請求の範囲, 第4頁右下欄1-11行 (ファミリーなし)	1-23
A	J.P. 3-47833, A (第一工業製薬株式会社), 28. 2月. 1991 (28. 02. 91), 特許請求の範囲, 第3頁左上欄1-8行, 第3頁右下欄17行-右下欄11行 & E.P. 392839, A1 & C.A. 201442, A & U.S. 5116541, A & D.E. 6902077, E & K.R. 9501854, B1	1-23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 08. 97

国際調査報告の発送日

19.08.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治

4 J 9042

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

様式 PCT/ISA/210 (第2ページ) (1992年7月)

国際調査報告

国際出版番号 PCT/JP97/01522

C (続き)	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP. 62-169823, A (大阪曹達株式会社), 27. 7月. 1987 (27. 07. 87), 特許請求の範囲 & EP. 222586, A1 & US. 4711950, A & DE. 3650211, G	1-14
A	US. 3297783, A (F.E. Bailey, Jr.), 10. 1月. 1967 (10. 01. 67), 特許請求の範囲, 第3欄9行-第4欄62行 (ファミリーなし)	1-14